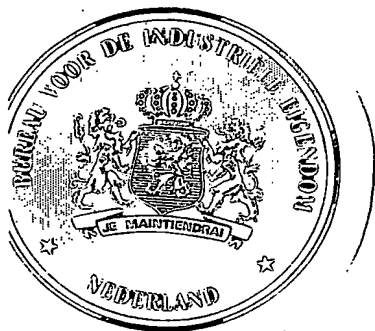


KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN



Bureau voor de Industriële Eigendom

REC'D 09 JUN 2004

WIPO

PCT

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 28 maart 2003 onder nummer 1023045,
ten name van:

**NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST-
NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO**

te Delft

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Zuivering van afgassen van gasgestookte installaties",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Rijswijk, 14 mei 2004

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,



Mw. D.L.M. Brouwer

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

1023045

14

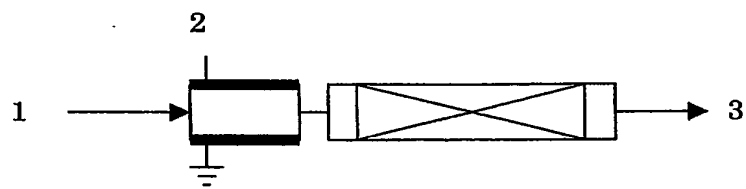
B. v.d. I.E.

28 MAART 2003

UITTREKSEL

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze en inrichting voor het zuiveren van afgassen van gasgestookte installaties. Volgens de uitvinding worden alleen methaan of zowel methaan als en NOx-gehalten in een afgasstroom van een installatie gereduceerd door genoemde afgasstroom in contact te brengen met een plasma en een katalysator.

4 II



P62832NL00

Titel: Zuivering van afgassen van gasgestookte installaties

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze en inrichting voor het zuiveren van afgassen van gasgestookte installaties en met name gasmotoren.

Gasmotoren worden onder meer toegepast voor gecombineerde opwerking van warmte en kracht en worden om deze reden in toenemende mate toegepast omdat zo energiebesparing en dus een reductie van CO₂-emissies kan worden bewerkstelligd. Een nadeel is echter dat kleinschalige energieopwekking met WKK-gasmotoren leidt tot verhoogde emissies van NO_x en methaan, vergeleken met grootschalige elektriciteitsopwekking in energiecentrales

Bij recent onderzoek is de methaanproblematiek in kaart gebracht en men schat de methaanslip op 1,8% van de primaire brandstofinzet (zie: Gastec, 2001: Kwaliteit gasmotoren in Nederland, Gastec-rapport GL/010476, Gastec, Apeldoorn). Methaan is een broeikasgas dat op gewichtsbasis 21 keer zo sterk is als CO₂ (100 jaar integratietijd, inclusief indirecte effecten). Methaanslip betekent echter niet alleen een bijdrage aan het broeikaseffect, waardoor het gunstig effect van Warmte Kracht Koppeling (WKK) op CO₂-emissies deels weer teniet wordt gedaan; methaanslip betekent ook een vermindering van het rendement van de installatie. Voor alle bronnen van niet-CO₂-broeikasgassen wordt momenteel nagegaan wat de mogelijkheden zijn voor emissiereductie.

De NO_x-emissie van een gasmotor is aanzienlijk hoger dan die van grootschalige energieopwekking. Als gevolg van de toename van WKK in Nederland is de reductie van verzurende emissies in Nederland vertraagd. Volgens verwachting van ECN zal het WKK-gasmotorenpark in de komende 10 jaar groeien en zullen bij ongewijzigde regelgeving NO_x-emissies navenant toenemen. Voor Europa wordt eenzelfde groei verwacht (zie: ECN,

2000: "Mogelijke effecten van NOx-beleid op het warmte-krachtpotentieel", ECN-rapport ECN-C--00-111).

Bestrijding van simultane NOx en methaanemissies door het nemen van motormaatregelen is bij gasmotoren in de regel problematisch, aangezien een 'trade-off' bestaat tussen methaan- en NOx-emissies en ook tussen energieverbruik (CO₂-emissie) en NOx-emissie: motorinstellingen die gunstig zijn voor NOx zijn vaak ongunstig voor methaanemissie en het energieverbruik.

Er is een aantal mogelijkheden voor emissiereductie van de afzonderlijke componenten, NOx en methaan. Voor NOx-emissiereductie kunnen maatregelen aan de motor worden genomen, echter het reductiepotentieel van NOx is beperkt tot ongeveer 50% en deze maatregelen hebben veelal een toename van de methaanemissie en een stijging van het energieverbruik tot gevolg. Een andere maatregel voor NOx-emissiereductie is selectieve katalytische reductie (SCR) van NOx met behulp van ammoniak of ureum. Dit is op de schaal van een gasmotor echter een relatief dure maatregel, die bovendien extra inzet vraagt van energierijke co-reagentia. Voor methaanemissiereductie bestaat nog geen bewezen technologie, niet in de laatste plaats omdat emissie-eisen voor methaan momenteel nog ontbreken. Er is echter wel een aantal mogelijkheden. Motormaatregelen kunnen emissies reduceren, maar hebben vaak een toename van de NOx-emissie tot gevolg. Verder kan methaan in de rookgassen katalytisch worden geoxideerd, echter, met beperkte conversierendementen.

Methaan-deNOx wordt voor lean-burn gasmotoren wel voorgesteld als maatregel voor emissiereductie van beide componenten; echter de maatregel is nog niet beschikbaar op werkelijke of pilot-schaal en op labschaal blijven rendementen van NOx-emissiereductie onder de meer realistische omstandigheden beperkt tot maximaal 50% (zie bijvoorbeeld: Tena E. *et al.*, "Cogeneration and SCR of NOx by natural gas: advances

towards commercialisation", NOXCONF 2001, Paris). SCR van NO_x met methaan verloopt volgens de literatuur niet of slechts zeer langzaam, waardoor zeer hoge contacttijden (corresponderend met een zeer lage gassnelheden, bijvoorbeeld uitgedrukt in gas hourly space velocity, GHSV) 5 nodig zijn om tot een aanvaardbare NO_x- conversie te komen. Dergelijk lage GHSV-waarden maken praktische toepassing volgens de literatuur onmogelijk. Bovendien verloopt de katalytische omzetting van NO_x met CH₄ niet selectief. Deze beperking in selectiviteit wordt veroorzaakt door de chemische stabiliteit van methaan, dat pas bij verhoogde temperatuur 10 reactief wordt. Bij deze verhoogde temperatuur is de katalytische reactie van CH₄ met NO_x niet selectief meer ten opzichte van de niet katalytische reactie met verbrandingslucht. Een andere technologie voor DeNO_x is de selectieve katalytische reductie van NO_x met koolwaterstoffen, in het bijzonder hogere koolwaterstoffen. Deze verloopt vooral efficiënt en selectief, 15 wanneer olefinen (zoals propen) worden gebruikt als reductant. Bij toepassingen van alifaten (propaan, butaan) verloopt de reactie minder voorspoedig.

Een mogelijkheid voor simultane emissiereductie van NO_x en CH₄ betreft het overgaan naar stoichiometrische verbranding in een gasmotor. 20 Bij een dergelijke stoichiometrische verbranding kan een drieweg katalysator toegepast worden voor de simultane verwijdering van NO_x, CO en hogere koolwaterstoffen. Een stoichiometrische verbranding brengt voor wat betreft de grotere motoren of motoren met een hoge specifieke last een paar nadelen met zich mee, zoals een verlaagd energetisch rendement en 25 een verhoogde thermische belasting.

Bij vrijwel elke op dit moment rondrijdende benzine personenwagen wordt een stoichiometrische verbranding met drieweg katalysator succesvol toegepast. Echter, doordat methaan in de uitlaatgassen van een gasmotor veel minder reactief is dan de hogere

koolwaterstoffen uit een motor die bijvoorbeeld op benzine draait, blijft het rendement van een driewegkatalysator in de emissiereductie van met name CH_4 beperkt wanneer CNG als brandstof wordt toegepast.

De onderhavige uitvinding beoogt een oplossing te geven voor
 5 althans een gedeelte van bovengenoemde problemen. De kern van het probleem is dat methaan, vergeleken met andere koolwaterstoffen onvoldoende reactief is. Door gebruik te maken van een plasma wordt methaan omgezet in reactievere componenten, welke beter in staat zijn de
 10 gewenste katalytische reacties uit te voeren. Gevonden is, dat afgasstromen van gasgestookte installaties zeer geschikt kunnen worden behandeld in een stap waarin zgn. door plasmaondersteunde katalytische omzetting van methaan ("plasma assisted methane conversion") wordt uitgevoerd. De methaan kan volgens de uitvinding worden omgezet met behulp van zuurstof (bijvoorbeeld afkomstig uit de lucht; "plasma-assisted oxy-kat"),
 15 zodat een afname in het methaangehalte wordt verkregen. Ook kan het methaan worden omgezet met NO_x aanwezig in het afgas ("plasma assisted methane-De NO_x ") , waarbij een vermindering van zowel NO_x als methaan kan worden bereikt, doordat NO_x gereduceerd wordt door het aanwezige methaan. Derhalve betreft de uitvinding een werkwijze voor het reduceren
 20 van methaan- en eventueel NO_x -gehalten in een afgasstroom van een gasmotor, waarbij men genoemde afgasstroom in contact brengt met een plasma en een katalysator.

Aldus wordt een emissiereductie van CH_4 en desgewenst NO_x verkregen, waarbij ook nog mogelijkheden bestaan het totaal rendement
 25 (som van energetisch en thermisch rendement) van de gasgestookte installatie te verhogen. Volgens de uitvinding is het voor een gasmotor bijvoorbeeld mogelijk om de compressieverhouding te verhogen, de ontsteking te vervroegen of om de lucht/brandstofverhouding zodanig af te stellen dat een lager brandstofverbruik gerealiseerd wordt en de
 30 energievraag van het plasma gecompenseerd wordt. Deze afstelling geeft

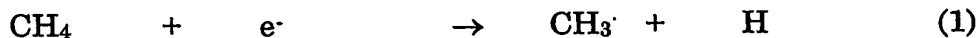
een lagere koolwaterstofemissie en de toename van de NO_x wordt teniet gedaan door de door plasmaondersteunde katalytische reductie van NO_x.

Figuur 1 toont schematisch twee uitvoeringsvormen volgens de uitvinding. In de uitvoeringsvorm volgens Figuur 1A wordt het afgas van een gasmotor eerst door een plasmareactor geleid en vervolgens door het katalysatorbed. In de uitvoeringsvorm die schematisch is weergegeven in Figuur 1B zijn de plasmareactor en het katalysatorbed geïntegreerd.

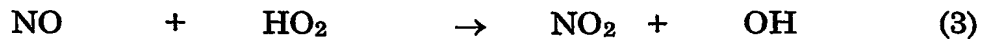
De uitvinding is met name doelmatig omdat het uitlaatgas in de meeste gevallen voldoende methaan bevat om NO_x volledig te reduceren. Mocht dit niet zo zijn, dan kan het methaangehalte in het uitlaatgas relatief eenvoudig verhoogd worden door een andere afstelling van de installatie.

Hoewel niet met zekerheid gesteld kan worden wat de meest actieve componenten zijn die een rol spelen in chemie van de onderhavige uitvinding, wordt - zonder aan theorie gebonden te willen zijn - aangenomen dat volgens de uitvinding de volgende reacties optreden.

In het plasma bestaan vrije elektroden met een karakteristieke elektronenenergie ("*characteristic electron energy*") in het bereik 1-10 eV. De vrije elektronen genereren een grote verscheidenheid chemisch reactieve deeltjes in het uitlaatgas, zoals radicalen (OH) en ionen (CH₃[·]). CH₄ wordt zowel op directe wijze door elektronen als op indirecte wijze door radicalen en ionen, omgezet. Een voorkomende directe reactie is dissociatieve koppeling van elektronen met CH₄:



Daarnaast wordt in de plasmareactor stikstofmonoxide (NO) omgezet volgens:



De reductie reactie vindt plaats op de katalysator:



Hoewel een plasmareactor in staat is om gasmoleculen te activeren, kan de reductie van NO_x naar N₂ er niet op doelmatige wijze mee worden bewerkstelligd. Evenzo zijn bekende katalysatoren voor katalytische omzetting van NO_x met behulp van koolwaterstoffen onder reële condities niet geschikt voor het omzetten methaan en NO_x tot water, CO₂ en stikstof. Verrassenderwijs is met de combinatie volgens de uitvinding gebleken dat een doelmatige reductie van NO_x met methaan kan worden bereikt.

Voor katalytische omzetting van NO_x met methaan is het van belang dat directe omzetting van methaan naar CO₂ gecontroleerd verloopt, omdat CO₂ niet meer reactief is in de katalytische omzetting van NO_x; echter volledige omzetting van CH₄, hetzij in reactie met NO_x of in reactie met O₂ uit verbrandingslucht blijft gewenst. De gecontroleerde omzetting van CH₄ wordt volgens de uitvinding bewerkstelligd door toepassing van het plasma. Wederom zonder aan theorie gebonden te willen zijn, wordt aangenomen, dat de eerste oxidatiestap van CH₄ in aanwezigheid van plasma niet langer snelheidsbepalend is (daar waar deze stap wel snelheidsbepalend is bij "conventionele" oxidatie van CH₄, dat wil zeggen, oxidatie - verbranding - zonder toepassing van een plasma, omdat deze eerste oxidatie van CH₄ dan de hoogste activeringsenergie heeft). Door toepassing van het plasma hebben de vormingsreacties van alle oxidatieproducten uit methaan (CH₃OH, CH₂O, CO, H₂) een min of meer gelijke, lage, activeringsenergie en zullen deze componenten op selectievere wijze gevormd worden

Het plasma wordt volgens de uitvinding gegenereerd door ionisatie van de componenten in de gassen door middel van een hoog elektrisch of elektromagnetisch veld (bijvoorbeeld gegenereerd door microgolven). Een geschikte plasmareactor die kan worden toegepast voor het met behulp van een elektrisch veld genereren van het plasma volgens de uitvinding, levert 5 ontladingen bij relatief hoge spanningen (in de regel *ca.* 1-100 kV, typisch 10 kV). Hierdoor worden vrije elektronen, reactieve radicalen, ionen en gedeeltelijk geoxygeneerde verbindingen (CH_xO_y) gevormd in de gasfase. De relatief hoge spanningen zijn nodig omdat de druk eveneens relatief hoog is, 10 namelijk ongeveer atmosferisch (dit is hoog in vergelijking met gebruikelijke plasmatoepassingen). Bij voorkeur wordt een wisselspanning toegepast, welke bij voorkeur een frequentie heeft van 10 Hz tot 100 kHz, typisch *ca.* 1 kHz.

Bij voorkeur wordt het plasma met behulp van een partiële 15 ontlading in stand gehouden. Bij voorkeur wordt de partiële ontlading gegenereerd door toepassing van een diëlektricum, zoals keramiek of glas, dat één of meer van de elektroden in de plasmareactor bedekt, bij voorkeur volledig bedekt. Hierdoor kan een compactere inrichting worden verkregen.

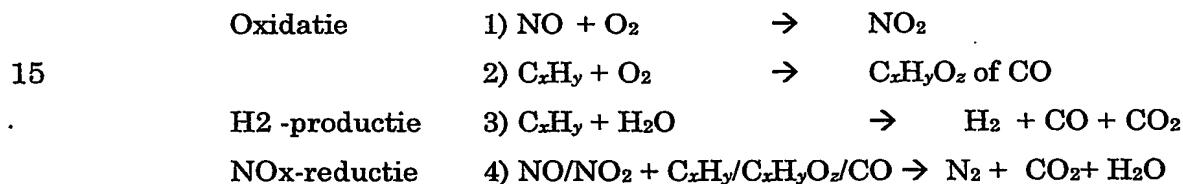
De temperatuur voor het uitvoeren van de plasmareacties en de 20 katalytische reacties wordt bij voorkeur ingesteld op 300 - 500 °C, maar dit kan per toepassing verschillen. Voor toepassing in de automobiellindustrie is een temperatuur van ongeveer 350 °C optimaal. Voor warmte-kracht gekoppelde systemen kan deze temperatuur hoger zijn, bijvoorbeeld 360 - 370 °C.

25 Als katalysator zijn in principe alle bekende driewegkatalysatoren, koolwaterstof-NO_x-SCR-katalysatoren of oxidatiekatalysatoren geschikt, in het bijzonder katalysatoren gebaseerd op zeolieten (al dan niet iongewisseld) of metaaloxiden als γ -alumina, desgewenst geactiveerd met metalen als zilver, indium, platina, palladium, koper of rhodium. Bij de 30 keuze van een geschikt katalysatorsysteem kunnen de volgende

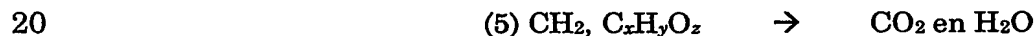
overwegingen een rol spelen. Geschikte katalysatoren voor toepassing in CH_4 -de NO_x of methaanoxidatie dienen aan een aantal eisen met betrekking tot activiteit, stabiliteit en selectiviteit te voldoen.

De katalysatoren dienen actief te zijn in een betrekkelijk breed
 5 temperatuurgebied van bij voorkeur ongeveer 200 °C tot ongeveer 400 °C. Voldoende omzetting moet kunnen worden verkregen bij hoge GHSV, typisch groter dan 50 000 h⁻¹, oplopend tot ongeveer 150 000 h⁻¹ of meer. De katalysatorsystemen dienen in staat te zijn om de reactanten te adsorberen en te activeren. Hiertoe zijn onder meer van belang een voldoende hoog
 10 porievolume, een voldoende hoog specifiek oppervlak, een voldoende mate van dispersie van de katalytisch actieve sites en een geschikte zuurgraad.

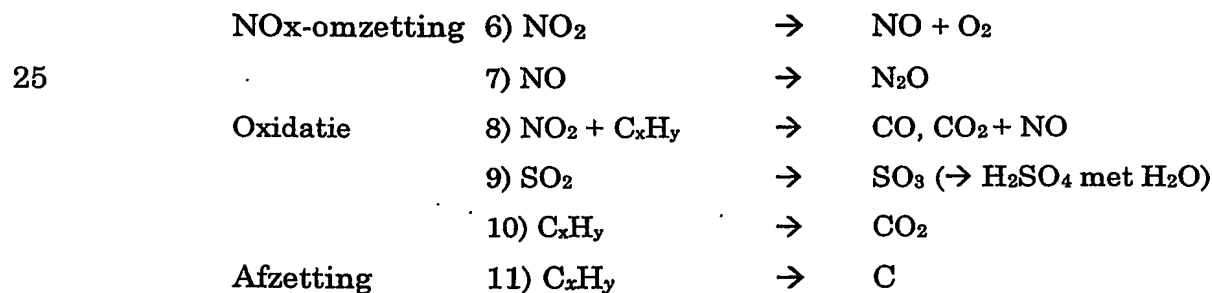
Geschikte katalysatorsystemen dragen bij aan de volgende gewenste reacties 1) t/m 5).



Koolwaterstofoxydatie:



De volgende ongewenste reacties 6) t/m 11) dienen zoveel mogelijk voorkomen te worden.



Voor wat betreft de selectiviteit dient het toegepaste katalysatorsysteem bij voorkeur de oxidatie van koolwaterstoffen te bevorderen, zonder dat dit tot niet-selectieve verbranding leidt. Met andere woorden bij voorkeur wordt uiteindelijk reactie 4) gemaximaliseerd, terwijl
 5 reacties 6) t/m 11) geminimaliseerd worden.

Het katalysatorsysteem dient tevens in voldoende mate stabiel te zijn bij de toegepaste temperatuur, met name in aanwezigheid van componenten als H_2O , SO_2 , cokes, Cl, As, P, Si. Ook dient het toegepaste katalysatorsysteem voldoende weerstand te bieden tegen mechanische erosie.

10 Zeer geschikte katalysatorsystemen die aan bovengenoemde eisen kunnen voldoen zijn katalysatoren gebaseerd op $\gamma-Al_2O_3$. $\gamma-Al_2O_3$ is actief in CH_4 -SCR, hoewel dit volgens de stand van de techniek met name geldt bij hoge temperaturen. Volgens de uitvinding echter is NO_x voor een belangrijk
 15 deel aanwezig in de vorm van NO_2 , dat aanmerkelijk reactiever blijkt te zijn dan NO . $\gamma-Al_2O_3$ biedt bovendien een goede tolerantie tegen zwavel en water en kan gemakkelijk gemodificeerd worden met verschillende metalen en additieven.

Als katalysatordrager voor CH_4 -de NO_x onder lean-burn omstandigheden zijn zeer geschikt onder meer verschillende typen Al_2O_3 ,
 20 zeolieten, in het bijzonder H-Zeolieten (H-USY, H-FER, H-ZSM5, H-MOR), oxides zoals ZrO_2 , Ga_2O_3 , perovskiet en combinaties (mengsels of gelaagde structuren) daarvan. Perovskiet is met name geschikt omdat het de simultane verwijdering van NO_x en roetdeeltjes mogelijk maakt Als actieve
 25 fasen op deze dragers kunnen metalen, metaalionen en metaaloxiden toegepast worden. Zeer geschikt zijn zilver en platina. Zilver is met name geschikt voor het reduceren van NO_2 . Platina is met name geschikt vanwege de hoge activiteit bij lage temperaturen. Andere geschikte metalen zijn, In, Ce, Au, Fe, Pd en Sn, omdat deze NO_2 op zeer doelmatige wijze kunnen
 30 reduceren. Tot slot worden nog op BaO-gebaseerde systemen genoemd. Deze zgn. opslag-reductie katalysator (*storage-reduction catalyst*) kunnen NO_x in

de vorm van nitraten binden en op deze wijze de activiteit van het katalysatorsysteem verhogen.

Een geschikt katalysatorsysteem voor plasma-assisted deNO_x bij lean burn gasmotoren omvat bijvoorbeeld Ag/Al₂O₃ of Ag/H-Zeoliet. Een
 5 dergelijk systeem geeft een hoge conversie, bezit een goede stabiliteit en is met name actief voor het omzetten van NO_x met partieel geoxideerde koolwaterstoffen (bijvoorbeeld MeOH). Andere voorbeelden zijn In/Zeoliet In₂O₃/Ga₂O₃, Pt/Al₂O₃, *etc.*

Een geschikt katalysatorsysteem voor plasma-assisted
 10 methaanoxydatie bij lean-burn gasmotoren omvat bijvoorbeeld Ag of Pt op Al₂O₃ of H-Zeoliet drager. Echter ook andere katalysatoren die door anderen worden voorgesteld als oxidatiekatalysator voor koolwaterstoffen kunnen geschikt zijn.

Voor plasma-assisted deNO_x bij stoichiometrische motoren zijn met
 15 name alle driewegkatalysatoren geschikt, zoals ze momenteel door derden ontwikkeld zijn en zijn meestal gebaseerd op rhodium, platina of platina op een alumina drager, met soms toevoegingen van cerium, lanthaan, zirkonium of cerium.

In de uitvoeringsvorm die schematisch in Figuur 1A is
 20 weergegeven wordt het te reinigen afgas (1) eerst door een plasmareactor geleid, die bij (2) verbonden is met een spanningsbron. Vervolgens passeert de gasstroom het katalysatorbed. Het gereinigde afgas wordt verkregen bij (3).

De verwijzingscijfers in Figuur 1B hebben overeenkomstige
 25 betekenissen als bij Figuur 1A. In deze uitvoeringsvorm zijn plasmareactor en katalysatorbed geïntegreerd. Dit biedt twee voordelen boven de sequentiële uitvoeringsvorm van Figuur 1A: in de eerste plaats wordt een compactere installatie verkregen. In de tweede plaats worden eventuele terugreacties (bijvoorbeeld van het geactiveerde NO₂ naar NO) voorkomen,

omdat de actievere componenten direct over de katalysator kunnen
wegreageren.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het reduceren van het methaan -gehalte in een afgasstroom van een gasgestookte installatie, waarbij men genoemde afgasstroom in contact brengt met een plasma en een katalysator.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij tevens het NO_x-gehalte van
5 genoemde afgasstroom wordt gereduceerd.
3. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, waarbij genoemd plasma wordt gegenereerd door toepassing van een elektrisch of een elektromagnetisch veld.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, waarbij het plasma wordt
10 gegenereerd door toepassing van een elektrisch veld door middel van ontladingen bij een spanning van 1-100 kV.
5. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, waarbij het plasma wordt opgewekt door middel van een wisselspanning met een frequentie van 100 Hz tot 100 kHz.
- 15 6. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, waarbij het plasma met behulp van een partiële ontlading in stand wordt gehouden.
7. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij de partiële ontlading gegenereerd wordt door toepassing van een diëlektricum.
8. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, welke wordt
20 uitgevoerd bij een temperatuur van 300 - 500 °C.
9. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, waarbij genoemde katalysator Al₂O₃, zeoliet, ZrO₂, Ga₂O₃, TiO₂, WO₃, perovskiet en combinaties daarvan omvat.
10. Werkwijze volgens conclusie 8, waarbij genoemde katalysator γ-
25 Al₂O₃ omvat.

11. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, waarbij genoemde katalysator een driewegkatalysator is, welke Rh, Pt of Pd op Al_2O_3 drager omvat, desgewenst met toevoegingen van Ce, La, Zr of Ce.
12. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, waarbij
- 5 genoemde katalysator een oxidatiekatalysator is, welke Ag of Pt op een metaaloxidedrager.

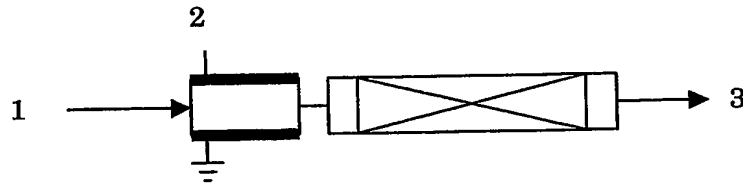


Fig. 1A

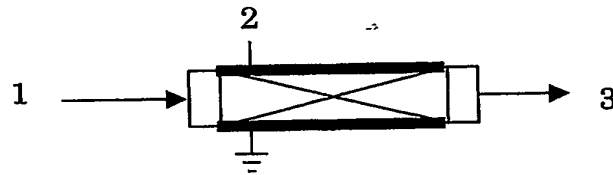


Fig. 1B

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**